

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96131259

※申請日期：96 年 08 月 23 日

※IPC 分類：C07C 1/20 (2006.01)
C07C 1/09 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 製備異烯烴類之方法

(英) Process for preparing isoolefins

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 贏創艾森諾有限責任公司

(英) EVONIK OXENO GMBH

代表人：(中) 1. 梅茲 喬瑟夫

(英) 1. METZ, JOSEF

地 址：(中) 德國馬爾保羅包曼街 1 號

(英) Paul-Baumann-Str. 1, 45772 Marl, Germany

國籍：(中英) 德國 GERMANY

三、發明人：(共 8 人)

1. 姓 名：(中) 席維亞 弗南德茲

(英) FERNANDEZ, SILVIA SANTIAGO

國 籍：(中) 西班牙

(英) SPAIN

2. 姓 名：(中) 馬可斯 溫特伯格

(英) WINTERBERG, MARKUS

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

3. 姓 名：(中) 法蘭茲 尼爾里奇

(英) NIERLICH, FRANZ

國 籍：(中) 奧地利

(英) AUSTRIA

4. 姓 名：(中) 史蒂芬 胡布雷茲

(英) HOUBRECHTS, STEPHAN

國 籍：(中) 比利時

[S]

(英) BELGIUM

5. 姓名：(中) 赫斯特華納 桑瑟夫
(英) ZANTHOFF, HORST-WERNER
國籍：(中) 德國
(英) GERMANY

6. 姓名：(中) 威爾佛萊德 柏希肯
(英) BUESCHKEN, WILFRIED
國籍：(中) 德國
(英) GERMANY

7. 姓名：(中) 華特 露
(英) LUH, WALTER
國籍：(中) 德國
(英) GERMANY

8. 姓名：(中) 裘格 史奇拉斯
(英) SKILLAS, GEORG
國籍：(中) 德國
(英) GERMANY

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 德國 ; 2006/08/29 ; 102006040433.5 ☒ 有主張優先權

五、中文發明摘要

發明名稱：製備異烯烴類之方法

本發明係有關一種製備具有 4 至 6 個碳原子的異烯烴類之連續方法，其係藉由在配備加熱套且用液體熱載體加熱之反應器中以氣相在固體觸媒上於 200 至 400°C 的溫度範圍內在 0.1 至 1.2 MPa 之壓力裂解式 I 化合物



其中 R_1 = 具有 4 至 6 個碳原子的三級烷基基團，和 R_2 = H 或烷基基團，其特徵在於在觸媒區中於任何點之溫度下降相對於入口溫度小於 50°C，其特徵在於反應器中之反應混合物和套中之熱載體以同向流過反應器，及其特徵在於進料點至反應器和從反應器至出口之間的熱載體之溫度差調整至小於 40°C。

六、英文發明摘要

發明名稱：Process for preparing isoolefins

The present invention relates to a continuous process for preparing isoolefins having 4 to 6 carbon atoms by cleaving compounds of the formula I



where R_1 = a tertiary alkyl radical having 4 to 6 carbon atoms and R_2 = H or an alkyl radical in the gas phase over a solid catalyst in the temperature range of 200 to 400°C at a pressure of 0.1 to 1.2 MPa in a reactor which is equipped with a heating jacket and is heated with a liquid heat carrier, characterized in that the temperature drop in the catalyst zone at any point in relation to the entrance temperature is less than 50°C, in that the reaction mixture in the reactor and the heat carrier in the jacket flow through the reactor in cocurrent, and in that the temperature difference of the heat carrier between the feed point to the reactor and outlet from the reactor is adjusted to less than 40°C.

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：式 I



九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種藉由裂解烷基第三-烷基醚類或三級醇類製備異烯烴類（特別是異丁烯）之方法。特別地，本發明係有關一種將烷基第三-烷基醚類（特別是 MTBE）裂解成異烯烴和醇之方法。

【先前技術】

異烯烴類（例如異丁烯）為製備許許多多的有機化合物之重要中間物。異丁烯為（例如）製備許許多多的產物，例如製備丁基橡膠、聚異丁烯、異丁烯寡聚物類、支鏈 C₅ 醛類、C₅ 羧酸類、C₅ 醇類和 C₅ 烯烴類之起始物質。其也可用作特別是用於合成第三-丁基芳烴之烷化劑，和作為用於獲得過氧化物之中間物。除此之外，異丁烯可用作製備甲基丙烯酸及其酯之前驅物。

在工業流中，異烯烴類通常與其他具有相同或不同碳原子數的烯烴類和飽和烴類一起存在。尤其是單獨用物理分離方法不可能從包含異烯烴類與每分子具有相同碳原子數的其他烯烴類和飽和烴類的混合物除去異烯烴類（以經濟上可行之方式）。例如，異丁烯與飽和及不飽和 C₄ 烴類一起存在於習知工業流中。由於異丁烯和 1-丁烯之間的低沸點差和低分離係數，異丁烯不能以經濟上可行之方式藉由蒸餾從這些混合物中除去。

異丁烯因此典型地是藉由將異丁烯轉化成可容易地從

[S]

殘餘烴混合物除去之衍生物，和藉由將單離之衍生物裂解回到異丁烯和衍生化試劑而從工業烴混合物獲得。

典型地，異丁烯從 C_4 餾分（例如蒸汽裂解裝置（steamcracker）之 C_4 餾分）除去，如下。藉由萃取或萃取蒸餾或選擇性氫化至直鏈丁烯類除去大部分多不飽和烴類（主要地丁二烯）之後，剩下的混合物（萃餘物 I 或氫化裂解- C_4 ）與醇或水反應。當使用甲醇時，從異丁烯形成甲基第三-丁基醚（MTBE），及，當使用水時，形成第三-丁醇（TBA）。它們已經移除之後，二個產物可以其形成之逆向方式被裂解而產生異丁烯。

MTBE 比 TBA 便宜，因為異丁烯烴類與甲醇之反應比與水之反應容易，且 MTBE 以大量生產作為汽油燃料之成分。從 MTBE 回收異丁烯因此比從 TBA 回收可能更為經濟上可行的，如果對 TBA 的裂解同樣地好的方法可利用於 MTBE 的裂解。

產生對應異烯烴類和醇類的具有三級烷基基團之醚類的裂解，和產生對應異烯烴類和水的三級醇類之裂解可在酸性觸媒存在下以氣相或氣／液混合相或以純氣相進行。

以液相或氣／液相之裂解具有溶解在液相中之所形成的產物可進入副反應的缺點。例如，在 MTBE 之裂解中所形成之異丁烯藉由酸催化之二聚合作用或寡聚合作用形成不想要的 C_8 和 C_{12} 成分。不想要的 C_8 成分主要地為 2,4,4-三甲基-1-戊烯和 2,4,4-三甲基-2-戊烯。除此之外，在裂解中所形成之一部份甲醇因脫去水而轉化成

二 甲 基 醚 。

隨著增加裂解溫度，副反應（例如氫化或去氫化）增加。除此之外，特定能源消耗因增加溫度而增加。而且，高裂解溫度需要較大反應器的資本投資。因此在低於 400 °C 之溫度完成異烯烴衍生物的裂解是適當的。

各種藉由以氣相裂解 MTBE 製備異丁烯之方法是已知的。DE 102 27 350 和 DE 102 27 351 描述藉由以氣相裂解 MTBE 製備異丁烯之方法。在二方法中，使用 150 至 300°C 的溫度。US 6,072,095 和 US 6,143,936 同樣地描述藉由裂解 MTBE 製備異丁烯之方法。在這些方法中，使用 50 至 300°C 的溫度，較 100 至 250°C 的溫度。

在較低溫度以氣相完成裂解的問題為觸媒的較快速去活化。

因為觸媒之活性在操作期間減少，所以為了保持轉化，藉由增加溫度將其抵消是有利的。當使用新鮮觸媒時，為了維持用觸媒操作儘可能的長，在所欲溫度範圍內儘可能低的溫度因此是所要的。

異烯烴衍生物之裂解是吸熱的。在異烯烴衍生物之裂解中，高溫度下降因此會在第一個觸媒區發生。從低入口溫度開始，此可導致在觸媒中特別地大的溫度下降和導致觸媒更快速或更大地變為去活化。

為了吸熱反應的進行，可使用其中反應之熱由內部或外部地供應之反應器。具有內加熱（加熱棒或板或加熱介質流過其之管）之反應器，由於他們的複雜構造，需要高

[S]

資本投資。外部加熱之反應器通常是管式反應器或管束反應器。這些通常以流過包圍該管或該等管之封閉套的熱載體加熱。爲了限制反應器中吸熱反應的溫度下降，可能使用在不同溫度下操作的多數個串聯連接之反應器取代一個反應器。也可能使用一個其套子分成可裝填在不同溫度之熱載體的不同區域之反應器。然而，這些構造是複雜的且需要高資本投資。除此之外，操作成本高於在只具有一個加熱回路之反應器中的反應之情形。

爲了減少觸媒區中之溫度下降，也可能在一個管式反應器中使用不同活性之觸媒。例如，在第一個觸媒區中，可使用具有低於下游區的活性之觸媒。也可能在不同區中使用一種具有不同比例之惰性材料的觸媒之混合物取代不同觸媒。這些步驟具有不同觸媒必須被保持預備好的狀態或必須製備不同觸媒混合物之缺點。而且，以多數個觸媒或觸媒混合物分層填充管式反應器比以一個觸媒填充更複雜的。

【發明內容】

因此本發明之目的爲提供一種以便宜及／或簡單裝置將異烯烴衍生物催化氣相裂解成異烯烴和醇或水之替代性方法，其中只微小的（如果有任何的）觸媒去活化發生。

現頃發現，令人驚訝地，烷基第三-烷基醚類和三級醇類可以簡單的方式在用液體熱載體加熱之簡單管式反應器或管束反應器中以氣相在固體觸媒上於 200 至 400℃ 的

溫度範圍內及在 0.1 至 1.2 MPa 的壓力裂解成具有 4 至 6 個碳原子的異烯烴類和醇或水而沒有觀察到高觸媒去活化作用，當在觸媒區中於任何點之最大溫度下降調整至小於 50℃ 時、當反應混合物和熱載體以同向（於分開的空間中）流過反應器，和進料點至反應器和至反應器出口之間的熱載體之溫度差為小於 40℃ 時。

本發明因此提供一種製備具有 4 至 6 個碳原子的異烯烴類之連續方法，其係藉由在配備加熱套且用液體熱載體加熱之反應器中以氣相在固體觸媒上於 200 至 400℃ 的溫度範圍內及在 0.1 至 1.2 MPa 之壓力裂解式 I 化合物



其中 R_1 = 具有 4 至 6 個碳原子的三級烷基基團，和 R_2 = H 或烷基基團，其特徵在於在觸媒區中於任何點之溫度下降相對於入口溫度小於 50℃，在於反應器中之反應混合物和套中之熱載體以同向流過反應器，及在於進料點至反應器和至反應器出口之間的熱載體之溫度差調整至小於 40℃。

根據本發明之方法具有可觀察到顯著較低之觸媒去活化作用的特殊優點。當（例如）MTBE（甲基第三-丁基醚）、ETBE（乙基第三-丁基醚）或 TBA（第三-丁醇）以氣相被裂解成異丁烯和醇或水時，為了碰到冷卻水而冷凝所形成之異丁烯，反應較佳地在高壓（例如 0.7 MPa）進行。在此壓力，雖然，即使在低於 200℃ 之溫度可觀察到

[5]

增加之觸媒去活化作用。爲了製備異烯烴類，尤其是異丁烯，在 200℃ 至 400℃ 之溫度範圍內裂解因此是特別地有利的。對此之一理由可能爲本發明方法可減少或防止較高沸點成分在觸媒上冷凝，其可能有助於觸媒去活化作用。

根據本發明之方法進一步具有下列優點：在只有一個加熱回路之管束反應器中較佳地進行裂解。與更複雜結構的反應器系統比較，此導致較低資本投資和較低操作成本。因爲反應器只進料一種觸媒，觸媒更換可被快速地而且便宜地執行。而且，觸媒去活化作用被減少或減慢，其延長觸媒的壽命。此造成觸媒成本和由此所引起觸媒更換所造的停產之減少。

本發明將以後文實例予以描述，而不會限制本發明（保護範圍從申請專利範圍和說明書顯而易知保護範圍）。申請專利範圍也形成本發明揭示內容的部份。當範圍、通式或化合物種類敘述於下文時，該揭示應不僅包括明確提到之化合物的適當範圍或群組，也包括可藉由省略個別值（範圍）或化合物而獲得之化合物的次範圍或次群組，或爲了較佳清楚性之理由沒有被明確地提到者。

在根據本發明之製備具有 4 至 6 個碳原子的異烯烴類之連續方法中，其係藉由在配備加熱套且用液體熱載體加熱之反應器中以氣相在固體觸媒上於 200 至 400℃ 的溫度範圍內及在 0.1 至 1.2 MPa，較佳 0.5 至 0.9 MPa 和更佳 0.7 至 0.8 MPa 之壓力裂解式 I 化合物



其中 R_1 = 具有 4 至 6 個碳原子的三級烷基基團，和 R_2 = H 或烷基基團，特別是具有 1 至 3 個碳原子之烷基基團，該裂解以在觸媒區／反應區中於任何點之溫度下降相對於入口溫度小於 50°C 之方式進行，在於反應器中之反應混合物和套中之熱載體以同向流過反應器，及在於進料點至反應器和至反應器出口之間的熱載體之溫度差調整至小於 40°C 。

在根據本發明之方法中，所使用之式 I 化合物可（例如）為具有 4 至 6 個碳原子的三級醇類。特別地，第三-丁醇（TBA）可被裂解而產生異丁烯和水。TBA 可從各種工業方法產生。最重要者之一為異丁烯 C_4 烴混合物與水的反應。製備 TBA 之方法描述於（例如）DE 103 30 710 和 US 7,002,050 中。TBA（例如）可以純淨形式、以 TBA/水共沸液或以另一 TBA-水混合物使用。

在根據本發明之方法中，所使用之式 I 化合物也可（例如）為烷基第三-烷基醚類。可藉由根據本發明之方法裂解的烷基第三-烷基醚類為（例如）MTBE、ETBE 或 TAME（第三-戊基甲基醚）。一種製備 MTBE 之方法被描述於（例如）DE 101 02 062 中，製備 ETBE 之方法被描述於（例如）DE 10 2005 062700、DE 10 2005 062722、DE 10 2005 062699 和 DE 10 2006 003492 中。

根據本發明之方法中所使用之式 I 化合物較佳為第三-丁醇、甲基第三-丁基醚、乙基第三-丁基醚及／或第

[S]

三-戊基甲基醚。當使用至少二種式 I 化合物的混合物時可能是有利的。例如，當在欲裂解之式 I 化合物的製備方法中實際上獲得式 I 化合物的混合物，由於所使用之起始物質，此可為該情形。尤其當異丁烯欲藉由根據本發明之方法獲得時，可能（例如）使用一種包含第三-丁醇和甲基第三-丁基醚之混合物。式 I 之化合物可以純物質或以與其他化合物之混合物供給至本發明之方法。特別地，包含一或多種式 I 化合物之工業混合物可供給至本發明之方法。

根據本發明之方法中所使用之包含 MTBE 的混合物可為不同品質的 MTBE。所使用之包含 MTBE 的混合物可（例如）為純淨 MTBE、MTBE 和甲醇的混合物、各種品質的工業 MTBE 或工業 MTBE 和甲醇之混合物。特別地，可能使用各種品質的工業 MTBE 或工業 MTBE 和甲醇之混合物。特別是為了經濟理由，工業 MTBE（燃料品質）為較佳原料。表 1 顯示（例如）來自 OXENO Olefinchemie GmbH 的工業 MTBE 之典型組成物。

表 1：來自 Oxeno Olefinchemie GmbH 的工業 MTBE（燃料品質）之典型組成物。

質量份 [kg/kg]	
1-丁烯 / 2-丁烯類	0.001000
戊烷類	0.001500
MTBE	0.978000
2-甲氧基丁烷	0.003000
甲醇	0.008500
第三-丁醇	0.003000
水	0.000050
二異丁烯	0.003300

工業 MTBE 可藉由已知方法藉由使已大量除去多不飽和烴類之 C₄ 烴混合物（例如萃餘物 I 或選擇性氫化裂解 -C₄）與甲醇反應而製備。一種製備 MTBE 之方法描述在（例如）DE 101 02 062 中。

在根據本發明之方法中，當使用一種在任意處理步驟中藉由從含 MTBE 流移除低沸點物而完全或部分地獲得之含 MTBE 流時可能是特別地有利的。

當含 MTBE 流包含（例如）C₄ 及／或 C₅ 烴類時，除去低沸點物可能是特別有利的。低沸點物，例如 C₄ 及／或 C₅ 烴類，可較佳在任意處理步驟中於蒸餾塔內從流中除去。蒸餾塔較佳地以低沸點物可以塔頂產物除去之方式操作。

低沸點物之除去在具有 30 至 75 個理論板，較佳 40 至 65 個理論板和更佳 40 至 55 個理論板之蒸餾塔中較佳地進行。視所實施之理論板數、所使用之 MTBE 的組成物[S]

和所要 C_4 -和 C_5 -烴類之純度而定，該塔較佳地用從 150 至 350，特別是從 200 至 300 的回流比操作。在隨意處理步驟中該塔較佳操作於從 0.2 至 0.6 MPa_(abs)，更佳從 0.3 至 0.4 MPa_(abs) 的操作壓力。爲了加熱塔，可使用（例如）0.4 MPa 蒸汽。視所選擇之操作壓力而定，該冷凝可碰到冷卻鹽水、冷卻水或空氣而完成。塔之頂端蒸汽可完全或僅部分地冷凝，致使塔頂產物可以液體或蒸汽形式排掉。塔頂產物可熱利用或被利用作爲合成氣廠之原料。塔底產物可直接送至裂解。

根據本發明之方法係以溫度在觸媒區之任何點不下降至低於 200°C 之方式進行。氣體反應物的入口溫度因此較佳地爲高於 200°C，較佳地顯著高於 200°C。連接反應器上游的加熱器中可建立反應物的入口溫度。當所使用之反應物爲包含作爲式 I 化合物之 MTBE 之反應物時，入口溫度較佳地爲至少 230°C，較佳地大於 250°C。

當使用新鮮觸媒時，特別是當使用新鮮氧化鎂／氧化鋁／氧化矽觸媒時，在 MTBE 裂解中，入口溫度較佳地爲從 250 至 270°C。在操作過程中，隨著觸媒之去活化作用的增加而升高入口溫度高至 400°C 以保持轉化常數可爲有利的。當於達到 400°C 轉化不再可被維持時，完全或部分地替換觸媒可爲有利的。

在觸媒區中於任何點之溫度下降相對於入口溫度是小於 50°C，較佳地小於 40°C 和更佳地 1 至 30°C。最大壓力下降可藉由許多參數予以調整，例如藉由用於加熱之熱載

體的溫度和藉由熱載體流過套子的速率。

反應器較佳以 0.1 至 5 h^{-1} ，特別是 1 至 3 h^{-1} 之每小時之重量空間速度（WHSV）（每小時每公斤觸媒之反應物公斤數）的直線途徑操作。

反應器可以任何的空間方向排列。當反應器具有反應管時，這些同樣地可指向任何的空間方向。然而，較佳地配置反應器以使反應器和反應管垂直地排列。在垂直的反應器中，熱載體較佳地在套子中的最高點或接近最高點處供應和在反應器最低點或接近最低點處排掉，或反之亦然。在反應區中之反應混合物和在套子中之熱載體以相同方向流過反應器。更佳地，熱載體和反應混合物分別地從頂端向下流過反應器之套子和反應器之反應區。

爲了達成反應區之更均勻的加熱，不是僅僅在一個點而在大約相同高度之數個點將熱載體餵進至反應器可爲有利的。爲了避免當使用管束反應器時中央管與邊緣管相較之下的較大溫度下降，在進料或進料等中提供用於熱載體之噴嘴可爲有利的，其促進熱載體輸送至中央管。以此方式，可能避免管束之截面上方的溫度變化。

熱載體可於一或多個點離開反應器。當反應器被熱載體從頂端向下流過，其應由有以熱載體完全地流繞反應區（例如反應管）的構造測量確定。

熱載體可藉由直接或間接加熱反應器外表而來到所要的溫度且被泵過反應器。

所使用之熱載體可爲鹽熔體、水或熱載體油類。對於

[S]

200 至 400℃ 的溫度範圍。熱載體油類的使用是有利的，因為與其他工業溶液比較，含彼之加熱回路需要比較小的資本投資。可使用之熱載體油類為（例如）該等以商標名 Marlotherm（例如來自 Sasol Olefins & Surfactants GmbH 之 Marlotherm SH）、Diphyl（來自拜耳）、Dowtherm（來自 Dow）或 Therminol（來自 Therminol）販售者。這些合成熱載體油類基本上以熱安定環烴類為主。

熱載體較佳在溫度高於流進反應器之反應物的溫度（其為 10 至 40℃，較佳 10 至 30℃）時進入反應器之加熱套。液體熱載體經過反應器，也就是介於熱載體在進入加熱套之入口處的入口溫度和熱載體在加熱套出口處的出口溫度之間，的溫度差較佳為小於 40℃，優先地為小於 30℃ 和更佳 10 至 25℃。溫度差可藉由每單位時間通過加熱套之熱載體質量流量（公斤/小時）調整。

在根據本發明之方法中，可能使用所有能夠在 200 至 400℃ 的溫度範圍將第三-醇類和烷基第三-烷基醚類裂解成異烯烴類之固體觸媒。較佳者為使用觸媒，利用該觸媒在反應器中達成最多 400 mol/（h•kg_{CAT}），較佳從 1 至 400 mol/（h•kg_{CAT}）之反應速率。

根據本發明之方法中所使用之觸媒可（例如）為金屬氧化物、混合金屬氧化物（特別是該等包含氧化矽及／或氧化鋁者）、在金屬氧化物載體上之酸或金屬鹽或其混合物。

在根據本發明之方法中，MTBE 較佳藉由使用由（就

形式上的意義而言) 氧化鎂、氧化鋁和氧化矽組成之觸媒以氣相裂解成異丁烯和甲醇。該等觸媒被描述於(例如) US 5,171,920 之實例 4 中和於 EP 0 589 557 中。

特佳者為使用(就形式上的意義而言) 包含氧化鎂、氧化鋁和氧化矽之觸媒, 且其具有 0.5 至 20 質量%(較佳 5 至 15 質量%和更佳 10 至 15 質量%) 之氧化鎂的比例, 4 至 30 質量%(較佳 10 至 20 質量%) 之氧化鋁的比例及 60 至 95 質量%(較佳 70 至 90 質量%) 之二氧化矽的比例。當觸媒, 除了氧化鎂之外, 還包含鹼金屬氧化物時, 可能是有利的。此可(例如) 選自 Na_2O 或 K_2O 。觸媒較佳包含 Na_2O 作為鹼金屬氧化物。優先使用之觸媒較佳地具有 200 至 450 m^2/g (較佳 200 至 350 m^2/g) 之 BET 表面積(藉由根據 DIN ISO 9277 用氮之體積方法測定)。當應用本發明觸媒作為載體上之活性組成物時, 僅活性組成物具有指定範圍內之 BET 表面積。對照之下, 由觸媒和載體組成之材料, 視載體之性質, 可具有顯著不同的 BET 表面積, 特別是較小的 BET 表面積。

觸媒之孔隙體積較佳為 0.5 至 1.3 ml/g , 優先地為 0.65 至 1.1 ml/g 。孔隙體積較佳以環己烷方法測定。在此方法中, 欲試驗之樣品首先於 110°C 下乾燥至固定重量。隨後, 將稱重精確至 0.01 g 的大約 50 ml 之樣品引進乾燥至固定重量之清理過的浸漬管中, 該管下端具有一具有磨砂玻璃旋塞之出口孔口。用一小片聚乙烯覆蓋出口孔口, 其防止出口孔口被樣品堵塞。浸漬管已經充滿樣品之後,

[S]

小心地將該管氣密封閉。隨後，將浸漬管連接至噴水泵，打開磨砂玻璃旋塞，和噴水器用以建立 20 mbar 浸漬管中的真空。可在平行真空計檢查上真空。20 分鐘之後，打開磨砂玻璃旋塞，和隨後將抽空之浸漬管連接至一開始置入正確地測量體積之環己烷的環己烷接受器，以致於磨砂玻璃旋塞的打開造成環己烷從接受器吸入至浸漬管中。磨砂玻璃旋塞保持打開直到整個樣品已被環己烷溢滿。隨後，再次關閉磨砂玻璃旋塞。15 分鐘之後，小心地將浸漬管通氣，和將未吸收之環己烷排進接受器中。附著在浸漬管或出口孔口中或至環己烷接受器之接頭的環己烷可藉由來自吸球單一謹慎的壓力脈衝經由通氣管運送至接受器中。注意存在於接受器中之環己烷的體積。孔隙體積係從被吸收之環己烷體積（其係在測量之前接受器中的環己烷體積減去測量之後接受器中的環己烷體積而測定）除以分析樣品之質量而測定。

觸媒之平均孔直徑（較佳根據 DIN 66133 測量）較佳為 5 至 20 nm，較佳 8 至 15 nm。更佳地至少 50%，較佳超過 70% 之觸媒的總孔隙體積（具有大於或等於 3.5 nm 之孔直徑的孔之孔隙體積的總和（藉由 DIN 66133 之水銀孔隙度測量））係由具有 3.5 至 50 nm 之孔（間隙孔）所產生的。

在根據本發明之方法中，較佳者為使用具有 10 μ m 至 10 mm 之平均粒徑（以篩析測定），較佳 0.5 mm 至 10 mm，更佳 1 至 5 mm 之平均粒徑的觸媒。較佳者為使用具

有 2 至 4 mm (特別是 3 至 4 mm) 之平均粒徑 d_{50} 的固體觸媒。

在根據本發明之方法中，觸媒可以成形體之形式予以使用。成形體可假定任何形狀。較佳者為使用以球體、擠出物或壓片形式的成形體之觸媒。成形體較佳具有上述平均粒徑。

觸媒也可施用在載體，例如金屬、塑膠或陶瓷載體上，較佳在對使用觸媒之反應中是惰性的載體上。特別地，本發明觸媒可施用至金屬載體，例如金屬板或金屬織物上。可使用該等備有本發明觸媒之載體（例如）作為反應器或反應蒸餾塔中之內部零件。載體也可為金屬、玻璃或陶瓷球體、或無機氧化物之球體。當本發明觸媒施用在惰性載體時，惰性載體之質量和組成在決定觸媒之組成物時不列入考慮。

就形式上的意義而言，包含氧化鎂（ MgO ）、氧化鋁（ Al_2O_3 ）和二氧化矽（ SiO_2 ）且特佳使用之觸媒可（例如）藉由包含下面步驟之方法予以製備：

- a) 用酸性鎂鹽水溶液處理鋁矽酸鹽和
- b) 煅燒用鎂鹽水溶液處理之鋁矽酸鹽。

鋁矽酸鹽類應被了解為表示（就形式上的意義而言）基本上由部分之氧化鋁（ Al_2O_3 ）和二氧化矽（ SiO_2 ）組成之化合物。鋁矽酸鹽也可包含小部分之鹼金屬氧化物或鹼土金屬氧化物。在該方法中，所使用之鋁矽酸鹽類也可為沸石類，例如沸石 A、X、Y、USY 或 ZSM-5、或非晶 [S]

形沸石類（例如來自美孚石油（Mobil Oil）之 MCM 41）。

使用於該方法中之鋁矽酸鹽類可為非晶形或晶形。在根據本發明之方法中可用作起始物質之適當商業鋁矽酸鹽類為（例如）已藉由沈澱、膠化或熱解製備之鋁矽酸鹽類。在該方法中，較佳者為使用具有 5 至 40 質量%（較佳 10 至 35 質量%）之氧化鋁，和 60 至 95 質量%（較佳 65 至 90 質量%）之二氧化矽的鋁矽酸鹽類（以乾質量為基準；處理：於 850°C 下煅燒 1h）。所使用之鋁矽酸鹽類的組成和所獲得之觸媒的組成可藉由（例如）古典分析法、用硼砂和 XFA（X 射線螢光分析）之熔融、能量分散（X-射線）分析、火焰光譜法（Al 和 Mg，不是 Si）、濕法消解和隨後 ICP-OES（具有感應耦合高頻電漿發射光譜儀）或原子吸收光譜測定。可使用於該方法中之特佳鋁矽酸鹽具有 13 質量%之 Al_2O_3 的形式比例和 76 質量%之二氧化矽的比例。該類鋁矽酸鹽由 Grace Davison 以名稱 Davicat O 701 供應。

鋁矽酸鹽可以廣泛各種不同形式使用於該方法中。例如，鋁矽酸鹽可以成形體之形式，例如壓片、顆粒、小粒、繩索或擠出物，使用。鋁矽酸鹽也可以鋁矽酸鹽粉之形式使用。所使用之起始物質可為具有不同平均粒徑和不同粒徑分布之粉末。在根據本發明之方法中，較佳者為使用其中 95% 之粒子具有 5 至 100 μm （較佳 10 至 30 μm 和更佳 20 至 30 μm ）的平均粒徑之鋁矽酸鹽粉末。粒徑可藉由（例如）來自 Malvern 之具有粒子分析器之雷射繞射

(例如 Mastersizer 2000) 測定。

爲了製備鎂鹽水溶液，使用其爲水溶性或藉由加入酸被轉化水溶性化合物之鎂化合物。所使用之鹽較佳爲硝酸鹽類。較佳者爲使用鎂鹽溶液，作爲鎂鹽，其包含強礦酸之鹽類，例如硝酸鎂六水合物或硫酸鎂七水合物。所使用之酸性鹼金屬或鹼土金屬鹽水溶液較佳具有小於 6 之 pH，較佳小於 6 至 3 之 pH 和更佳 5.5 至 3.5 之 pH。pH (例如) 可借助於玻璃電極或試紙測定。當鹽溶液具有大於或等於 6 之 pH 時，pH 可藉由加入酸 (較佳其鹼金屬及 / 或鹼土金屬鹽存在於溶液中之酸) 調整。當存在於鹼金屬及 / 或鹼土金屬鹽溶液中的鹽類爲硝酸鹽類時，所使用之酸較佳爲硝酸。所使用之鎂鹽溶液的鎂含量較佳爲 0.1 至 3 mol/l，較佳 0.5 至 2.5 mol/l。

在步驟 a) 中之處理可以各種適合使鋁矽酸鹽與鎂鹽溶液接觸之方式完成。可能的處理方法爲 (例如) 用鎂鹽溶液浸漬 (impregnation)、飽和、噴灑或浸漬 (immersing) 該鋁矽酸鹽。當鋁矽酸鹽之處理以鎂鹽溶液可作用於鋁矽酸鹽至少 0.1 至 5h，較佳 0.5 至 2h 之方法完成時，其可能是有利的。該類作用時間可能是有利的，特別是當處理係藉由簡單飽和完成時。

在根據本發明方法之本發明步驟 a) 的較佳體系中，鋁矽酸鹽 (特別是鋁矽酸鹽成形體) 用鎂鹽溶液之處理可 (例如) 在適合於其之真空浸漬單元中藉由真空浸漬完成。在此類型之處理中，在真空浸漬單元中的鋁矽酸鹽首先

[S]

抽空。隨後，吸入鎂鹽溶液最多至載體床之上邊緣以上，以致整個鋁矽酸鹽用溶液覆蓋。在較佳為 0.1 至 10h，優先地為 0.5 至 2h 之作用時間之後，排放未被載體吸收之溶液。

在根據本發明方法之本發明步驟 a) 的另外較佳體系中，鋁矽酸鹽（特別是鋁矽酸鹽成形體）用鹼金屬及／或鹼土金屬溶液之處理可（例如）藉由噴灑或浸漬鋁矽酸鹽完成。鋁矽酸鹽用鎂鹽溶液之噴灑或浸漬較佳藉由將溶液噴灑或倒在於鼓輪中旋轉之鋁矽酸鹽上而完成。該處理可以一個步驟完成，即在一開始以一個步驟將全部量之鎂鹽溶液加至鋁矽酸鹽。然而，鹽溶液也可藉由以小部分噴灑或浸漬而計量，加入期間較佳為 0.1 至 10h 和優先地為 1 至 3h。鹽溶液之量較佳為致使整個鋁矽酸鹽的溶液被吸收。特別地，飽和（但也為噴灑或浸漬）可在習知工業裝置（例如錐形混合機或強力混合機，如（例如）由艾氏（Eirich）供應者）中進行。

在步驟 a) 中鋁矽酸鹽用鎂鹽溶液之處理可以一個步驟或以多數個部分步驟完成。特別地，可能以二或多個部分步驟進行該處理。在每個個別部分步驟中，在各情形中可用相同鎂鹽溶液，或者不同濃度之鎂鹽溶液可使用於各部分步驟中。例如，最初只有部分的鎂鹽溶液可被加至鋁矽酸鹽中且任意地在中間物乾燥之後，所使用的鎂鹽溶液之殘餘量可在相同溫度或不同溫度下加入。不僅可能步驟 a) 以二或多個部分步驟進行。該方法具有多數個步驟 a

）同樣地是可能的。也在此情形中，相同濃度或不同濃度之鎂鹽溶液可使用於不同步驟 a) 中。

在步驟 a) 中之處理較佳可於 10 至 120°C 的溫度，優先地為於 10 至 90°C 的溫度，更佳 15 至 60°C 的溫度和最佳 20 至 40°C 的溫度進行。

當在步驟 a) 中將一種或多種添加劑加入或摻入鋁矽酸鹽或鎂鹽溶液中，可能是有利的。該等添加劑可（例如）為黏合劑、潤滑劑或成形助劑。適當黏合劑可（例如）為軟水鋁石或假軟水鋁石，如（例如）由 Sasol Deutschland GmbH 以名稱 Disperal（具有大約 77 質量%之形式 Al_2O_3 含量的軟水鋁石）供應。當加入軟水鋁石（特別是 Disperal）作為黏合劑時，其較佳為以凝膠加入，（該凝膠可（例如）藉由將 197 質量份之 Disperal 攪拌進入 803 質量份之 1.28 質量%硝酸水溶液中，於 60°C 下徹底地攪拌 3h，冷卻至室溫和更換任何蒸發之水而獲得）。所使用之成形助劑可（例如）為矽石，特別是熱解矽石，如（例如）由 Degussa AG 以 Aerosil 名稱販賣者，膨土類、黏土類、高嶺土（kaolin）、高嶺土礦（kaolinite）、球狀黏土和熟習該項技術者所熟悉用於此目的之其他物質。所加入之潤滑劑（其之使用對於改良壓片可能是有利的）可（例如）為石墨。

一或多種上述添加劑可在步驟 a) 中以各種方式加入。特別地，該加入可在鋁矽酸鹽用鎂鹽溶液之處理期間完成。例如，鋁矽酸鹽、添加劑和鎂鹽溶液可被裝載至工業

[S]

裝置中及然後仔細地混合。另一可能性為首先混合鋁矽酸鹽與添加劑和然後添加鎂鹽溶液中。在進一步變體中，添加劑和鎂鹽溶液可同時地計量至鋁矽酸鹽。該加入在各情形中可以一批次、以部分或藉由噴灑完成。加入時間較佳為小於 5h，優先地為小於 3h。連續混合混合物 0.1 至 10h，較佳 0.5 至 3h 可能是有利的。

優先使用觸媒之製備方法具有至少一個處理步驟 b)，其中煅燒用鹼金屬及／或鹼土金屬鹽溶液處理之鋁矽酸鹽。煅燒較佳在氣流中完成，例如在包含（例如）空氣、氮、二氧化碳及／或一種或多種鈍氣或由一種或多種這些成分組成之氣流中完成。較佳者為使用空氣作為氣流完成煅燒。

在步驟 b) 中之煅燒較佳於 200 至 1000°C 的溫度，較佳 300 至 800°C 的溫度進行。完成該煅燒較佳經 0.1 至 10 小時，較佳 1 至 5 小時的時間。特佳者為該煅燒於 200 至 1000°C，較佳 300 至 800°C 的溫度進行 0.1 至 10 小時，較佳 1 至 5 小時。

工業煅燒較佳可在豎式烘爐（shaft oven）中進行。然而，煅燒也可在其他已知的工業裝置，例如流體化床煅燒爐、旋轉管式烤爐或盤式烤爐中進行。

當乾燥用鎂鹽溶液處理之鋁矽酸鹽的步驟 c) 在步驟 a) 和 b) 之間進行時，可能是有利的。在步驟 c) 中之乾燥可於 100 至 140°C 的溫度完成。乾燥較佳在氣流中完成。乾燥可（例如）在包含（例如）空氣、氮、二氧化碳及

／或一種或多種鈍氣或由一種或多種這些成分組成之氣流中進行。用鹼金屬及／或鹼土金屬鹽溶液處理之後和煅燒之前，中間物乾燥步驟能達成在煅燒過程中釋放不大量的蒸汽之效果。此外，乾燥可防止在煅燒過程中自然地蒸發之水破壞觸媒的形狀。

視欲存在觸媒之所要形狀而定，藉由額外的處理步驟適當地調整製備方法可為有利的。當（例如）欲藉由該方法製備粉狀觸媒時，鋁矽酸鹽可以鋁矽酸鹽粉之形式使用，及可（例如）用鎂鹽溶液處理（例如藉由浸漬），例如在錐形混合機中，任意地乾燥和然後煅燒。然而，粉狀觸媒也可藉由研磨和過篩加工成形觸媒體以形成粉狀觸媒而製得。

成形觸媒體（例如）可以擠出物、球體、顆粒或壓片形式存在。為了達成成形觸媒（成形觸媒體），視特殊成形變體而定，除了處理、乾燥、煅燒之處理步驟外，可能進行進一步的處理步驟，例如成形、研磨或過篩。成形助劑可於任何點引入方法中。成形觸媒體可以各種方式製備：

在第一變體中，成形觸媒體（特別是本發明成形觸媒體）可藉由用酸性鎂鹽水溶液處理成形鋁矽酸鹽體，任意地乾燥和然後煅燒而獲得。

第二個體系中，成形觸媒體可藉由首先用酸性鎂鹽水溶液處理鋁矽酸鹽粉，然後任意地乾燥和隨後將其煅燒，和隨後藉由習用於工業中之方法（例如壓緊、擠製、製粒

[S1]

、壓片、粒化或塗佈)加工所產生之觸媒粉末以產生成形觸媒體而獲得。成形所需要之添加劑(例如黏合劑或其他助劑)可在製備方法的各處(例如在處理步驟 a)加入。當成形體從作為起始物質之鋁矽酸鹽粉製備時,可能從具有不同平均粒徑和不同粒徑分布之粉末開始。為了成形體的製備,較佳者為使用其中 95% 之粒子具有 5 至 100 μm , 較佳 10 至 30 μm 和更佳 20 至 30 μm 粒徑(以雷射繞射測定;參見上文)的鋁矽酸鹽粉末。

在方法之第三個體系中,觸媒之顆粒可藉由在處理步驟 a)中,用酸性鎂鹽水溶液處理鋁矽酸鹽粉末,任意地乾燥(處理步驟 c))和然後在處理步驟 b)中將其煅燒,和將如此獲得之觸媒粉末以加入黏合劑造粒,例如在艾氏混合機中,及在進一步處理步驟 c)中乾燥所得顆粒和然後在進一步處理步驟 b)中將其煅燒而獲得。

在製備方法之第四個體系中,觸媒之顆粒可藉由在處理步驟 a)中,混合鋁矽酸鹽粉末、黏合劑和酸性鎂鹽水溶液,和將如此處理之鋁矽酸鹽粉末造粒,例如在艾氏混合機中,及在處理步驟 c)中乾燥所得之濕顆粒和然後在處理步驟 b)中在氣流中將其煅燒而獲得。

在製備方法之第五個體系中,觸媒之壓片可藉由在處理步驟 a)中,混合鋁矽酸鹽粉、黏合劑、任意地潤滑劑和酸性鎂鹽水溶液,和將如此處理之鋁矽酸鹽粉造粒,例如在艾氏混合機中,以產生微顆粒,較佳具有 0.5 至 10 mm , 較佳 1 至 5 mm 和更佳 1 至 3 mm 之平均直徑(該粒

徑可（例如）藉由篩析測定），和在處理步驟 c）中乾燥所得之濕顆粒和然後任意地在處理步驟 b）中在氣流中將其煨燒而獲得。然後所得顆粒可與潤滑劑（例如石墨）混合，除非已在處理步驟 a）中進行，和在然後在商品壓片機（例如迴轉壓片機）上壓片。如果仍要進行處理步驟 b）壓片然後可在處理步驟 b）中煨燒，或任意地後煨燒。

在製備方法之第六個體系中，觸媒之壓片可藉由研磨預成形之成形觸媒體，如在（例如）體系三或四中可以顆粒獲得，和將所得顆粒/粉末過篩，以便獲得觸媒之可壓片顆粒，和將潤滑劑加至此顆粒而獲得。如此製得之顆粒然後可壓片。該等壓片然後可（如果仍要進行處理步驟 b））在處理步驟 b）中煨燒。當在顆粒的製備過程已經加入潤滑劑時，例如在處理步驟 a）中，潤滑劑之加入可被省略。

在根據本發明方法之第七個體系中，可製備用觸媒塗佈之材料/載體。在此體系中，首先藉由在處理步驟 a）中，用酸性鎂鹽水溶液處理鋁矽酸鹽粉末，任意地乾燥（處理步驟 c））和任意地煨燒（處理步驟 b））製備觸媒粉末。然後將如此獲得之觸媒粉末懸浮在懸浮介質（例如水或醇）中，為此黏合劑可任意地加至懸浮液中。如此製備之懸浮液然後可施用至任何材料。該施用接著任意乾燥（處理步驟 c））和然後煨燒（處理步驟 b））。以此方式，可提供用較佳觸媒塗佈之材料/載體。該等材料/載體可

[S]

(例如) 為金屬板或織物，如可用作反應器或塔（特別是反應蒸餾塔）中之內部零件者或者金屬、玻璃或陶瓷球體、或無機氧化物之球體。

在製備方法之第八個體系中，觸媒之擠出物（特別是本發明觸媒之擠出物）可藉由在處理步驟 a) 中，在捏合機或艾氏混合機中混合鋁矽酸鹽粉末、酸性鹼金屬及／或鹼金屬鹽水溶液、黏合劑（例如 Disperal）、和另外的習用於擠製之成形助劑（例如黏土如膨土或綠波縷石），和在擠製機中將其擠製以產生擠出物，較佳具有 0.5 至 10 mm 之平均直徑，優先地為 1 至 5 mm 之平均直徑和更佳 1 至 3 mm 之平均直徑，和任意地在處理步驟 c) 中乾燥所得之濕擠出物和然後在處理步驟 b) 中在氣流中將其煅燒而獲得。

根據本發明之藉由在固體觸媒上以氣相裂解三級醇類或烷基第三-烷基醚類製備異烯烴類（特別是異丁烯）的方法可在所有具有反應區（觸媒區）的適當反應器中進行，該反應區包含觸媒且在空間上與熱載體經過其之加熱套是分開。根據本發明之方法較佳在板反應器中，在管式反應器中，在多數個以平行連接之管式反應器或板反應器中，或在管束反應器中進行。較佳者為根據本發明之方法在管束反應器中進行。

要指出的是，就習知術語意義而言，其中配置觸媒之空心體不必只是管。空心體也可具有非圓形的截面。它們可（例如）為橢圓或三角形。

用於反應器之構造的材料，特別是分開反應區和加熱套之材料，較佳具有高導熱係數（大於 $40 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ ）。所使用之具有高導熱係數的材料較佳為鐵或鐵合金，例如鋼。

當根據本發明之方法在管束反應器中進行時，個別管較佳具有 1 至 15 m，較佳 3 至 9 m 和更佳 5 至 9 m 的長度。在根據本發明之方法中所使用的管束反應器中之個別管較佳具有 10 至 60 mm，較佳 20 至 40 mm 和更佳 24 至 35 mm 的內徑。當根據本發明之方法中所使用之管束反應器的個別管具有 1 至 4 mm，較佳 1.5 至 3 mm 之管壁的厚度時，可能是有利的。

在根據本發明之方法中所使用之管束反應器中，該等管較佳以平行方式排列。該等管較佳為均勻地排列。該等管之排列可（例如）正方形、三角形或菱形形狀。特佳者為其中三個互相鄰接相連的管之中心實質上形成等邊三角形之排列，即該等管具有相同的間隔。根據本發明之方法較佳在其中該等管彼此間隔 3 至 15 mm，更佳 4 至 7 mm 之管束反應器中進行。

根據本發明之方法較佳以式 I 化合物之轉化率在 70 至 98% 之範圍，特別是在 90 至 95% 之範圍的方式操作。

本發明特別是有關藉由裂解 MTBE 製備異丁烯和甲醇。根據本發明操作之反應器可為從工業 MTBE 製備異丁烯之方法的整體部份。該等方法時常已描述於先前技術中。

裂解混合物可以已知方法（例如如先前技術中所述）

[S]

分離純化 (workup) 。處理之較佳類型如下所述。

爲了分離純化 (workup) 裂解產物混合物，裂解產物混合物可在第一蒸餾步驟中分離成包含異烯烴之塔頂流和包含未轉化之式 I 化合物的塔底流。裂解產物蒸餾分離成包含異烯烴之塔頂流和包含未轉化之式 I 化合物的塔底流係在至少一個塔中 (較佳完全地在一個蒸餾塔中) 完成。

在蒸餾分離中優先使用之蒸餾塔較佳具有 20 至 55 個理論板，較佳 25 至 45 個理論板和更佳 30 至 40 個理論板。視已實現之階段數、反應器流出液之組成及餾出液和塔底產物之所要純度而定，回流比較佳爲小於 5，優先地爲小於 1。塔之操作壓力較佳可調整至從 0.1 至 2.0 MPa_(abs)。爲了節省一個壓縮機，在低於用其操作裂解反應器之壓力的壓力下操作該塔可爲有利的。爲了用冷卻水冷凝異丁烯，大約 0.5 MPa_(abs) 的壓力是必需的。當 (例如) 在 0.65 MPa_(abs) 的壓力操作裂解時，當蒸餾在從 0.55 至 0.6 MPa_(abs) 之操作壓力進行時，可爲有利的。爲了加熱蒸發器，可使用 (例如) 0.4 MPa 蒸汽。塔底產物較佳包含未轉化之式 I 化合物、醇或水和任意地副產物，例如二異丁烯及 / 或 2-甲氧基丁烷。塔頂產物較佳爲異烯烴，特別是具有純度大於 95 質量 % 之純異丁烯，以全部塔頂產物爲基準。

任意地，裂解產物混合物之分離純化可在至少一個設計爲反應蒸餾塔之塔中進行。根據本發明方法之此體系具有下述優點：在整個方法中式 I 化合物之轉化可藉由在反

應蒸餾塔之反應部件中將一部份在裂解中未轉化之式 I 化合物裂解而產生異烯烴和醇或水而增加。

在反應蒸餾塔之反應部件中所使用之觸媒可為所有適合於式 I 化合物之裂解的觸媒。使用之觸媒較佳為酸性觸媒。用於反應蒸餾塔之反應部件中的酸性觸媒之較佳群組為固體酸性離子交換樹脂，特別是該等具有磺酸基團者。適當酸性離子交換樹脂為（例如）該等藉由磺酸化酚/醛縮合物或芳族乙烯基化合物之共寡聚物製得者。製備共寡聚物之芳族乙烯基化合物的例子為：苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基萘、乙烯基乙基苯、甲基苯乙烯、乙烯基氯苯、乙烯基二甲苯和二乙烯基苯。特別地，使用藉由反應苯乙烯與二乙烯基苯所形成之共寡聚物作為製備具有磺酸基團之離子交換樹脂的前驅物。該等樹脂可以凝膠形式、巨孔形式或海綿形式製備。這些樹脂的性質，特別是比表面積、多孔性、穩定性、潤脹和收縮、和交換容量，可因製備方法而改變。

在反應蒸餾塔之反應部件中，離子交換樹脂係以其 H 形式或至少部分為 H 形式使用。苯乙烯-二乙烯基苯類型之強酸性樹脂特別是以下列商標名者：Duolite C20、Duolite C26、Amberlyst 15、Amberlyst 35、Amberlyst 46、Amberlite IR-120、Amberlite 200、Dowex 50、Lewatit SPC 118、Lewatit SPC 108、K2611、K2621、OC 1501。

所使用之離子交換樹脂的孔隙體積較佳為 0.3 至 0.9 ml/g，特別是 0.5 至 0.9 ml/g。樹脂的粒徑較佳為 0.3 [S]

mm 至 1.5 mm，優先地為 0.5 mm 至 1.0 mm。所選擇之粒徑分布可為窄的或寬的。例如，可使用具有非常均勻的粒徑之離子交換樹脂（單分散樹脂）。離子交換劑之容量，根據所供應之形式，較佳為 0.7 至 2.0 eq/l，特別是 1.1 至 2.0 eq/l。

在任意地設計成反應蒸餾塔的塔之反應部件中，觸媒也可能整合在填料中，例如於 KataMax[®]（如 EP 0 428 265 中所述）或 KataPak[®]（如 EP 0 396 650 或 DE 298 07 007.3 U1 中所述），或聚合在成形體上（如 US 5,244,929 中所述）。

反應蒸餾塔較佳在觸媒填料以上具有純蒸餾分離的區域。在觸媒填料以上之區較佳具有 5 至 25 個，特別是 5 至 15 個理論板。觸媒以下的分離區較佳包含 5 至 35 個，優先地為 5 至 25 個理論板。至反應蒸餾塔之進料可在觸媒區之上或之下，較佳在之上。

式 I 之化合物在反應蒸餾中較佳於從 60 至 140℃，較佳從 80 至 130℃，更佳從 90 至 110℃ 的溫度範圍（其中配置觸媒之塔的區域中的溫度；塔底溫度可顯著較高）被轉化成異烯烴和醇或水。

對於反應蒸餾塔之操作壓力，原則上可選擇相似於該等用於上述體系作為純蒸餾塔的操作條件。因此，較佳者為設定從 0.1 至 1.2 MPa_(abs) 的反應蒸餾塔之操作壓力。為了節省一個壓縮機，在低於用其操作裂解反應器之壓力的壓力下操作該塔可為有利的。為了能夠用冷卻水冷凝異

丁烯，大約 $0.5 \text{ MPa}_{(\text{abs})}$ 的壓力是必需的。當（例如）於 $0.65 \text{ MPa}_{(\text{abs})}$ 的壓力操作裂解時，當於從 0.55 至 $0.6 \text{ MPa}_{(\text{abs})}$ 之操作壓力進行反應蒸餾時，可為有利的。為了加熱蒸發器，可使用（例如） 0.4 MPa 蒸汽。

塔之催化填料中之水力負荷（hydraulic loading）較佳為其溢流點負荷（flood point loading）之 10 至 110% ，優先地為 20 至 70% 。蒸餾塔上之流體應力（hydraulic stress）被了解為表示上升蒸汽質量流和回流液體質量流之塔截面上的均勻流動需量。負荷上限指示藉由蒸汽和回流液體之最大負荷，在高於其分離作用減弱，因為回流液體由於上升蒸汽流之霧沫或累積。負荷下限指示最小負荷，在低於其分離作用減弱或瓦解，由於不規則的流動或由於例如盤之塔空轉（Vauck/Müller，“Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik” [化學製程技術之基本操作（Basic operations in chemical process technology）]，第 626 頁，VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie）。

在塔也作為反應蒸餾塔之體系的例子中，較佳者為獲得一種包含未轉化式 I 化合物和醇或水及如果適當的話，副產物（例如二異烯烴類）之塔底產物。塔頂產物較佳包含具有純度大於 95 質量%之異烯烴。

在此蒸餾中獲得且其較佳由異烯烴組成至大於 95 質量%之範圍的塔頂產物可被直接用作可賣的產物或進一步純化。

因為異丁烯與甲醇形成最小共沸液，在第一個蒸餾步驟中獲得之塔頂產物，除了主要異丁烯產物之外，還特別地包含甲醇。可存在於塔頂產物之另外的成分為例如二甲基醚，其可已由（例如）甲醇之縮合作用形成，和直鏈丁烯類（1-丁烯、順式-2-丁烯、反式-2-丁烯），其可已由（例如）2-甲氧基丁烷之分解作用形成，和水。

一部份之二甲基醚可實際上在蒸餾步驟內藉由操作在作為部份冷凝器之蒸餾塔或反應蒸餾塔上的冷凝器任意地從塔頂產物除去。存在於塔頂產物中之餾分可在其中冷凝和存在於塔頂產物中之一部份二甲基醚可以氣體形式排掉。

可銷售的異烯烴品質（特別是異丁烯品質）典型地為實質上沒有醇，特別是甲醇。甲醇可藉由本身已知的方法（例如藉由萃取）從在第一個蒸餾步驟中獲得之塔頂產物除去。從塔頂產物萃取甲醇可（例如）用水或水溶液作為萃取劑進行，例如在萃取塔中。該萃取較佳在較佳具有 4 至 16 個理論板之萃取塔中用水或水溶液進行。萃取劑較佳以相對於欲萃取流之流逆向方式行經萃取塔。萃取較佳於 15 至 50℃，較佳 25 至 40℃ 的溫度進行。例如，在使用具有大於 6 個理論板的萃取塔（其在 0.9 MPa_(abs) 的壓力和 40℃ 的溫度操作）之例子中，可能獲得水-飽和異烯烴，特別是具有超過 99 質量%之異烯烴含量或異丁烯含量的異丁烯。

在萃取中獲得之甲醇的水萃取物可藉由蒸餾分離成水

和甲醇。水可循環至萃取階段作為萃取劑。甲醇可被利用於習知工業合成，例如酯化作用或醚化作用。

來自萃取塔之溼異烯烴流或異丁烯流可在另外的蒸餾塔中藉由除去水和任意地二甲基醚而被分離純化以乾燥異烯烴或異丁烯。乾異烯烴或異丁烯以塔底產物獲得。在塔頂之冷凝系統中，在相分離之後，水可以液體形式排掉和二甲基醚以氣體形式排掉。優先使用於乾燥之蒸餾塔較佳具有 30 至 80 個理論板，較佳 40 至 65 個理論板。回流比，視已實現之階段數目和所要異烯烴或異丁烯之純度而定，較佳小於 60，優先地為小於 40。此用於乾燥的蒸餾塔之操作壓力較佳可設定於 0.1 和 2.0 MPa_(abs)之間。

異丁烯藉由萃取和蒸餾之分離純化被詳細地描述於（例如）DE 102 38 370 中。甲醇較佳藉由萃取從包含異烯烴或異丁烯和在第一個蒸餾步驟中獲得之塔頂流除去，和二甲基醚和水藉由蒸餾從萃取之異烯烴或異丁烯除去。

當異丁烯藉由根據本發明之方法製備時，其可被使用（例如）以製備甲基烯丙氯、磺酸甲基烯丙酯、甲基丙烯酸或甲基丙烯酸甲酯。特別地，當甲醇和異丁烯二者從塔底產物除去時，使用甲醇和異丁烯製備甲基丙烯酸甲酯可為有利的。該類製備甲基丙烯酸甲酯之方法被描述於（例如）EP 1 254 887 中，對其明確地進行參考。

在第一個蒸餾步驟中獲得之塔底產物包含在裂解中未轉化反應之式 I 化合物（例如 MTBE）和大部分的在式 I 化合物之裂解中所形成的醇或水。塔底產物可直接循環進

[5]

入裂解或者在第二個蒸餾步驟中分離純化。大部分的醇較佳在第二個蒸餾步驟藉由蒸餾從第一個蒸餾步驟之塔底產物除去，和其餘部分至少部分循環進入裂解。

當該等塔用於根據本發明之方法中時，它們可備有內部零件，其由（例如）盤、旋轉內部零件、隨意填料及／或結構填料組成。

在塔盤之情形中，可使用（例如）下列類型：

盤板具有孔或縫之盤。

具有以泡罩、罩或排氣罩覆蓋的頸或煙囪之盤。

盤板中具有孔之盤，其以可動閥覆蓋。

具有特殊構造之盤。

在具有旋轉內部零件之塔中，進料可（例如）藉由旋轉漏斗噴灑或借助於轉子而在加熱管壁上噴灑成薄膜。

在根據本發明之方法中，如已陳述的，可能使用具有各種填料材料之隨意填料的塔。填料材料可由幾乎所有材料組成，特別是由鋼、不銹鋼、銅、碳、陶、瓷、玻璃或塑膠組成，且可具有各種不同形狀，特別是球體、具有平滑或輪廓表面之環、具有內部元件或壁孔之環、網線環、鞍和螺旋之形狀。

具有規則／順序幾何學之填料可由（例如）金屬片或織物組成。該填料之實例為金屬或聚合物製造之 Sulzer BX 織物填料、片金屬製造之 Sulzer Mellapak 板填料、來自 Sulzer 之高性能填料例如 Mella-pakPlus、來自 Sulzer（Optiflow）、Montz（BSH）和 Kühni（Rombopak）之

結構填料。

藉由根據本發明方法獲得之異丁烯可利用於引言中所述之目的。

【實施方式】

下列實例意欲舉例說明本發明而沒有限制從說明和申請專利範圍顯而易知的申請之範圍。

實例：

實例 a：成形鋁矽酸鹽體的製備

500 克的鋁矽酸鹽粉末（製造商：Grace Davison，類型：Davicat O 701，形式 Al_2O_3 含量：13 質量%，形式 SiO_2 含量：76 質量%，形式 Na_2O 含量：0.1 質量%，於 850°C 下之燃燒損失：大約 11%）、363 克的 Disperal 凝膠（形式 Al_2O_3 含量：15.6%）[其係藉由攪拌 197 克的 Disperal（具有 77 質量%之形式 Al_2O_3 含量之軟水鋁石，（來自 Sasol Deutschland GmbH）進入 803 克的 1.28 質量%硝酸水溶液中，隨後徹底地攪拌，在此過程所形成之凝膠不斷地剪切且因此保持於自由流動狀態，在加蓋容器中於 60°C 下經 3h，將凝膠冷卻至室溫和替換任何被蒸發的水而獲得）]，和與 370 克的去礦質水（DM 水）在來自艾氏（Eirich）之強力混合機中彼此開始徹底地混合。隨後，在來自艾氏（Eirich）之強力混合機中將混合物製粒，以在 30—40 分鐘內獲得具有大約 1 至 3 mm 的直徑之

[S]

均勻圓顆粒。溼顆粒首先在空氣流中於 120℃ 乾燥和然後以 2 K/min 加熱至 550℃ 和在空氣流中於此溫度煅燒 10 h。如此製備之鋁矽酸鹽顆粒包含（就形式上的意義而言）76 質量 % 之 Al_2O_3 和 24 質量 % 的 SiO_2 。此外，製得之觸媒包含 0.12 質量 % 的鈉化合物（以氧化鈉計算）。從起始物質之量和組成計算鋁矽酸鹽顆粒之組成。鋁矽酸鹽顆粒具有 1.15 ml/g 之孔隙體積（以上述環己烷方法測定）。

實例 b：（根據本發明）成形觸媒的製備

從 DM 水和硝酸鎂六水合物製備具有 4.7 質量 % 之鎂含量的浸漬溶液。此溶液之 pH 為 5.1。藉由真空浸漬，用酸性硝酸鎂溶液浸漬實例 1 中製備之鋁矽酸鹽載體之篩選部分（直徑：1.0 mm - 2.8 mm）。為此目的，將顆粒引進已抽空（大約 25 hPa 之噴水泵真空）約 30 分鐘之玻璃管中。隨後，從底部吸入浸漬溶液最多至固態床之上邊緣以上。在約 15 分鐘作用時間之後，排放未被載體吸收的溶液。首先在空氣流中於 140℃ 下將濕顆粒乾燥至固定重量和然後以 3 K/min 加熱至 450℃ 和在此溫度下煅燒 12 h。製得之觸媒由（就形式上的意義而言）68 質量 % 的二氧化矽、21 質量 % 的氧化鋁和 11 質量 % 的氧化鎂組成。此外，所製得之觸媒包含 0.11 質量 % 之鈉化合物（以氧化鈉計算）。從起始物質之量和組成，和已流出之浸漬溶液計算觸媒之組成。鈉之量為實例 1 中所使用之鋁矽酸鹽



的部分。孔隙體積，以上述環己烷方法測定，為 1.1 ml/g。

實例 1（比較例）

在配備套子之不銹鋼實驗室管式反應器中，進行用於觸媒之長期試驗的實驗。將反應器完全地裝滿具有從 1 至 2.8 mm 之粒徑分布的根據實例 b 之觸媒。此相當於 283 克之觸媒質量。為了加熱反應介質，使用得自 Sasol Olefins & Surfactants GmbH 之 Marlotherm SH。反應物行經該管，和 Marlotherm SH 以同向流經套子。以所建立之表 1 中所列之條件進行實驗。

表 1：實例 1 中之實驗條件

馬隆熱媒油(Marlotherm)入口溫度	[°C]	220
馬隆熱媒油出口溫度	[°C]	218-219
反應物入口溫度	[°C]	220
WHSV	[h ⁻¹]	9.6
壓力	[MPa]	0.7

WHSV = 每小時之重量空間速度

在這些條件下，達成 22% 的 MTBE 轉化之初值和 164 °C 之在管內部中的最小溫度。異丁烯之選擇性為 99.99%。經 4000h，轉化率減少至 2.5%，具均勻選擇性。

實例 2（本發明）

在配備套子之不銹鋼實驗室管式反應器中，進行用於^[S]

觸媒之長期試驗的實驗。將反應器完全地裝滿具有從 1 至 2.8 mm 之粒徑分布的根據實例 b 之觸媒。此相當於 283 克之觸媒質量。爲了加熱反應介質，在套子中以同向流使用得自 Sasol Olefins & Surfactants GmbH 之 Marlotherm SH。以所建立之表 2 中所列之條件進行實驗。

表 2：實例 2 中之實驗條件

馬隆熱媒油入口溫度	[°C]	250
馬隆熱媒油出口溫度	[°C]	250
反應物入口溫度	[°C]	250
WHSV	[h ⁻¹]	1.6
壓力	[MPa]	0.7

在這些條件下，達成 85% 的 MTBE 轉化之初值和 218 °C 之在管內部中的最小溫度。異丁烯之選擇性爲 99.98%。經 4000h，轉化減少至 70%，具均勻選擇性。

實例 1 和 2 之結果的比較顯示本發明步驟使觸媒之壽命顯著地增加。

十、申請專利範圍

1. 一種製備具有 4 至 6 個碳原子的異烯烴類之連續方法，其係藉由在配備加熱套且用液體熱載體加熱之反應器中以氣相在固體觸媒上於 200 至 400℃ 的溫度範圍內在 0.1 至 1.2 MPa 之壓力裂解式 I 化合物



其中 R_1 = 具有 4 至 6 個碳原子的三級烷基基團，和 R_2 = H 或烷基基團，

其特徵在於

裂解係以在觸媒區中於任何點之溫度下降相對於入口溫度小於 50℃ 之方式進行，其特徵在於反應器中之反應混合物和套中之熱載體以同向流過反應器，及其特徵在於進料點至反應器和從反應器至出口之間的熱載體之溫度差調整至小於 40℃。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，

其中

所使用之式 I 化合物為第三-丁醇、甲基第三-丁基醚、乙基第三-丁基醚及／或第三-戊基甲基醚。

3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，

其中

使用至少二種式 I 化合物的混合物。

4. 根據申請專利範圍第 3 項之方法，

其中

所使用之式 I 化合物的混合物為一種包含第三-丁醇

[S]

和甲基第三-丁基醚的混合物。

5. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，

其中

在觸媒區中的溫度下降小於 30℃。

6. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，

其中

熱載體在高於流進反應器的反應物之溫度 10 至 30℃
的溫度通過反應器之加熱套。

7. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，

其中

所使用之固體觸媒為金屬氧化物、混合金屬氧化物、
在金屬氧化物載體上之酸類或金屬鹽類或其混合物。

8. 根據申請專利範圍第 7 項之方法，

其中

使用具有 2 至 4 mm 之平均粒徑的固體觸媒。

9. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，

其中

當所使用之式 I 化合物為 MTBE 時，其在包含氧化鎂
、氧化鋁和氧化矽之觸媒上裂解以產生異丁烯和甲醇。

10. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，

其中

該方法係在管式反應器、管束反應器或板反應器中進
行。

11. 根據申請專利範圍第 10 項之方法，

其中

該方法係在管束反應器中進行。

12. 根據申請專利範圍第 10 項之方法，

其中

該方法係在其個別管具有 1 至 15 m 長度之管束反應器中進行。

13. 根據申請專利範圍第 10 項之方法，

其中

該方法係在其個別管具有 10 至 60 mm 內徑之管束反應器中進行。

14. 根據申請專利範圍第 10 項之方法，

其中

該方法係在其個別管具有 1 至 4 mm 之管壁厚度的管束反應器中進行。

15. 根據申請專利範圍第 10 項之方法，

其中

該方法係在其中該等管彼此分開 3 至 15 mm 之管束反應器中進行。